

University of Groningen

The crystal field probe Gd³⁺ in a systematic series of dipolar defects

Bijvank, Engelbert Johannes

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1980

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Bijvank, E. J. (1980). *The crystal field probe Gd³⁺ in a systematic series of dipolar defects*. Drukkerij van Denderen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING

Deze dissertatie beschrijft een onderzoek dat betrekking heeft op de kristalveldsplitsing van driewaardig gadolinium in ionenkristallen. De belangrijkste meetmethode is electron paramagnetische resonantie. In de literatuur zijn vele metingen aan dit ion in een breed scala van vaste stoffen gerapporteerd; de resultaten van deze experimenten geven een inzicht in de symmetrie van de omgeving van het driewaardig gadolinium ion in verschillende kristallen. De fysische oorsprong van de kristalveldsplitsing is echter nog onduidelijk. Theoretische modellen welke gebruikt worden om de grootte van de kristalveldparameters te berekenen leiden vaak tot aanzienlijke verschillen tussen theorie en experiment. In vele gevallen kan men zelfs de tekens van de kristalveldparameters niet voorspellen. In dit onderzoek is daarom een systematische reeks van experimenten uitgevoerd, aan de hand waarvan we theoretische modellen hebben getest. Genoemde systematiek is gerealiseerd door het vervangen van één ion in de directe omgeving van het gadolinium door een éénwaardig metaal ion. Hiervoor staat ons een aantal ionen (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) ter beschikking, variërend in ionstraal van 0.68 \AA tot 1.67 \AA . De combinatie van het gadolinium ion en het metaal ion in het kristal vormt een dipolair complex.

Hoofdstuk I geeft een overzicht van de methoden welke gebruikt worden om goede éénkristallen met verontreinigingen van gadolinium en éénwaardige metaalionen te verkrijgen. Deze kristallen dienen voor wat betreft de concentraties van verontreinigingen aan hoge eisen te voldoen. Tevens vormt hoofdstuk I een inleiding op de reeds eerder gepubliceerde hoofdstukken II, III, IV en V.

Hoofdstukken II, III en IV geven de resultaten weer van electron paramagnetische resonantie experimenten aan driewaardig gadolinium met een naburig metaal ion in verschillende ionenkristallen. Deze hoofdstukken resulteren voor elk complex in twee sets experimenteel bepaalde kristalveldparameters; slechts één combinatie heeft fysische betekenis. In hoofdstuk III vergelijken we de uitkomsten van twee theoretische modellen met de experimentele resultaten; op grond hiervan wordt één van beide modellen voor het hier gehanteerde type materialen verworpen. Uit de berekeningen in hoofdstuk III blijkt tevens, dat oneven termen in de electrostatische kristalveldpotentiaal een belangrijke bijdrage kunnen leveren tot de magnetische kristalveldparameters. Deze oneven termen zijn gemeen door bestudering van de splitsing van bepaalde EPR lijnen als functie van

een uitwendig aangelegd electrisch veld. De resultaten van electrisch veld effect experimenten staan beschreven in hoofdstuk V en in een gedeelte van hoofdstuk VI. Tevens is op grond van deze experimenten een eenduidige keus gemaakt uit de twee mogelijke sets van kristalveldparameters.

Voor een theoretische berekening van de kristalveldparameters op basis van een electrostatisch model is het noodzakelijk de posities van ionen om het complex nauwkeurig te kennen. Een methode waarmee posities van verder weg gelegen ionen te meten zijn is "electron nuclear double resonance". De resultaten van dit type metingen voor $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}, \text{K}^+$ en $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}, \text{Li}^+$ zijn weergegeven in hoofdstuk VI. Een andere methode om informatie te verkrijgen over de ionposities is een theoretische berekening van de configuratie van ionen om het complex. In hoofdstuk VII geven wij berekeningen waarbij de totale energie van het kristal geminimaliseerd wordt als functie van de posities van ionen in de directe omgeving van het complex. De resultaten van deze berekeningen komen goed overeen met de experimenten uit voorgaande hoofdstukken.

Het onderzoek leidt tot de volgende belangrijke conclusies:

1. in ionogene materialen zoals CaF_2 bepaalt de electrostatistische interactie de nulveldsplitsing van de $4f^7$ grondtoestand van Gd^{3+} ;
2. als gevolg hiervan kunnen we stellen dat korte afstand wisselwerking zoals covalentie en configuratie interactie, een ondergeschikte rol spelen;
3. oneven termen in de kristalveldpotentialaal geven in bepaalde gevallen een belangrijke bijdrage tot de nulveldsplitsing;
4. een theoretische berekening van de kristalveldparameters, uitgaande van enkele basisgegevens zoals Coulomb wisselwerking, polariseerbaarheid van en repulsie tussen ionen in het kristal, leidt tot een goede overeenkomst met de experimenten.

2218
1980